

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Juli 2003 (24.07.2003)

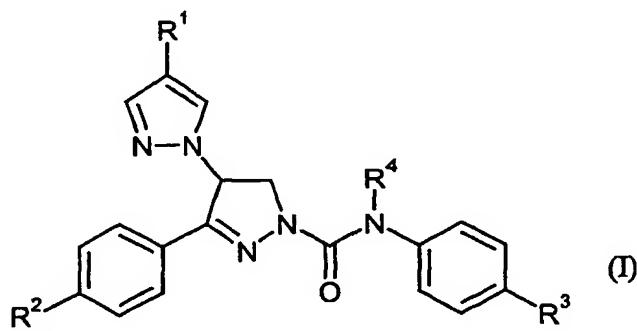
PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/059887 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07D 231/28**,
413/14, 403/14, A01N 43/56, 43/713, 43/824CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP03/00058**(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Januar 2003 (07.01.2003)(25) Einreichungssprache: **Deutsch**(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**(30) Angaben zur Priorität:
102 01 544.9 17. Januar 2002 (17.01.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim (DE).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SUBSTITUTED PYRAZOLINES FOR USE AS PESTICIDES(54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE PYRAZOLINE ALS SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNSMITTEL(57) Abstract: The invention relates to the novel substituted pyrazolines of formula (I), wherein R¹, R², R³ and R⁴ are defined as in the description. The invention also relates to several methods for producing said derivatives and to the use thereof in pest control, to novel intermediate products and to methods for producing the same.(57) Zusammenfassung: Neue substituierte Pyrazoline der Formel (I), in welcher R¹, R², R³ und R⁴ die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, mehrere Verfahren zur Herstellung dieser Stoffe und deren Verwendung zur Bekämpfung von Schädlings, sowie neue Zwischenprodukte und Verfahren zu deren Herstellung.



- *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht*

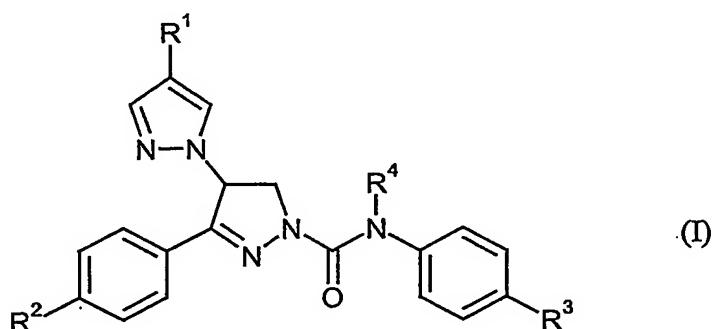
SUBSTITUIERTE PYRAZOLINE ALS SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL

Substituierte Pyrazoline

Die vorliegende Erfindung betrifft neue substituierte Pyrazoline, Verfahren zu ihrer
5 Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

Es ist bekannt, dass bestimmte substituierte Pyrazoline insektizide und akarizide Ei-
genschaften aufweisen (vgl. z.B. DE-A 44 16 112, EP-A 0 679 644 oder EP-A
10 0 438 690). Die Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch, insbesondere bei niedrigen
Wirkstoffkonzentrationen und Aufwandmengen nicht immer ganz befriedigend.

Es wurden neue substituierte Pyrazoline der Formel (I) gefunden,



15 in welcher

R¹ für Halogen oder Cyano steht,

20 R² für Halogen, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl-
thio, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl oder Cyano
steht,

25 R³ für gegebenenfalls substituiertes Aryl oder gegebenenfalls substituiertes
Hetaryl steht und

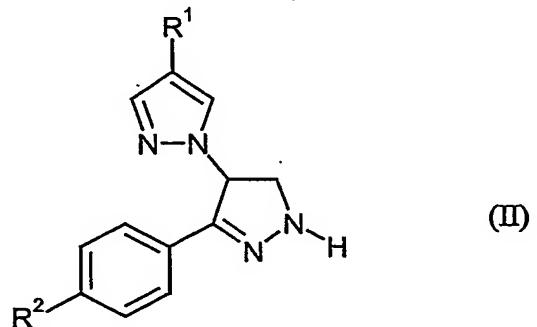
R⁴ für Wasserstoff, Cyanomethyl oder Alkoxycarbonyl steht.

5 Die Verbindungen der Formel (I) können gegebenenfalls in Abhängigkeit der Art und Anzahl der Substituenten als geometrische und/oder optische Isomere, Regioisomere bzw. Konfigurationsisomere oder deren Isomerengemische in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen. Sowohl die reinen Isomere als auch die Isomerengemische werden erfindungsgemäß beansprucht.

10 Weiterhin wurde gefunden, dass man die substituierten Pyrazoline der Formel (I) erhält, indem man

10

a) Pyrazoline der Formel (II)

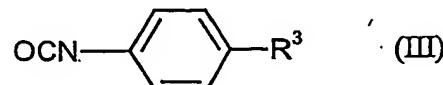


in welcher

15

R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Isocyanaten der Formel (III)



20

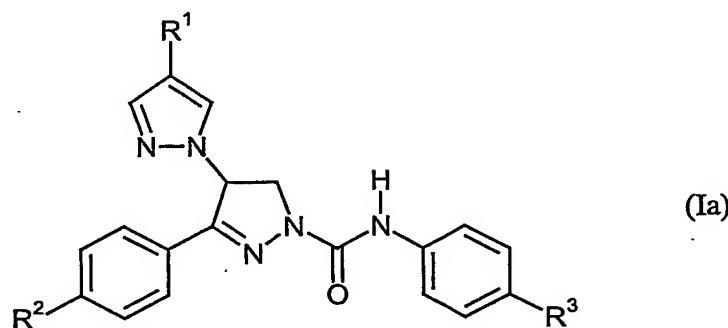
in welcher

R³ die oben angegebenen Bedeutungen hat

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt;

und

5 b) gegebenenfalls die so erhaltenen erfindungsgemäßen Pyrazolin-Derivate der Formel (Ia)



in welcher

10

R^1 , R^2 und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogeniden der Formel (IV)

15



in welcher

R^4 die oben angegebenen Bedeutungen hat und

20

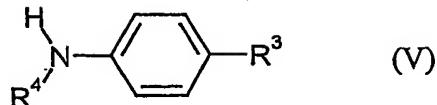
Hal^1 für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt;

oder

25

c) Aniline der Formel (V)



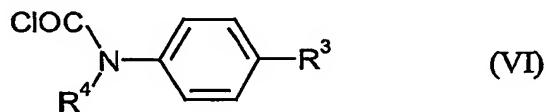
in welcher

5

R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

zunächst mit Phosgen, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt und die so erhaltenen Carbamidsäurechloride der Formel (VI)

10

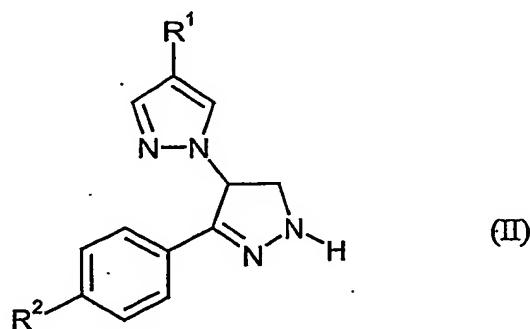


in welcher

15

R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

direkt oder nach Zwischenisolierung mit Pyrazolinen der Formel (II)



20

in welcher

R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt.

5 Schließlich wurde gefunden, dass die neuen substituierten Pyrazoline der Formel (I) stark ausgeprägte biologische Eigenschaften besitzen und vor allem zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen, geeignet sind.

10 10 Die erfindungsgemäßen Pyrazolin-Derivate sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

15 Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in den oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert:

15 R¹ steht bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Iod oder Cyano.

20 R² steht bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Iod; C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl oder Cyano.

25 R³ steht bevorzugt für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl, wobei als Substituenten beispielhaft genannt seien: Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfonyl oder Cyano; für jeweils gegebenenfalls einfach substituiertes Oxadiazolyl oder Thiadiazolyl, wobei als Substituenten beispielhaft genannt seien: gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder gegebenenfalls substituiertes Arylalkyl;

für gegebenenfalls einfach substituiertes Tetrazolyl, wobei als Substituenten beispielhaft genannt seien: gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkylthio oder Alkylsulfonyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Arylalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl.

5 R⁴ steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyanomethyl oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl.

10 R¹ steht besonders bevorzugt für Chlor, Brom, Iod oder Cyano.

15 R² steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Alkylsulfonyl, sowie für C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, C₁-C₂-Halogenalkylthio oder C₁-C₂-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom.

20 R³ steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschiedenen substituiertes Phenyl, wobei als Substituenten beispielhaft genannt seien: Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano; C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl sowie für C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio oder C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom;

25 für jeweils gegebenenfalls einfach substituiertes Oxadiazolyl oder Thiadiazolyl, wobei als Substituenten beispielhaft genannt seien: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, sowie jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl;

30 für gegebenenfalls substituiertes Tetrazolyl, wobei als Substituenten genannt seien: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, sowie jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder

verschieden durch Halogen, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl, ferner jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

5

R⁴ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Cyanomethyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl.

10

R¹ steht ganz besonders bevorzugt für Chlor, Brom oder Cyano.

10

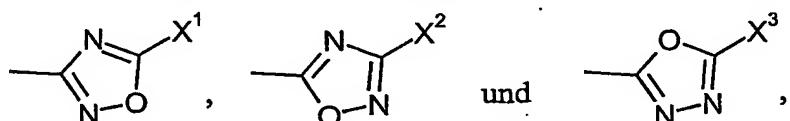
R² steht ganz besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio,

15

R³ steht ganz besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei als Substituenten beispielhaft genannt seien: Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Methyl, Methoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio oder Trifluormethylsulfonyl;

für eine Oxadiazolyl-Gruppe aus der Reihe:

20

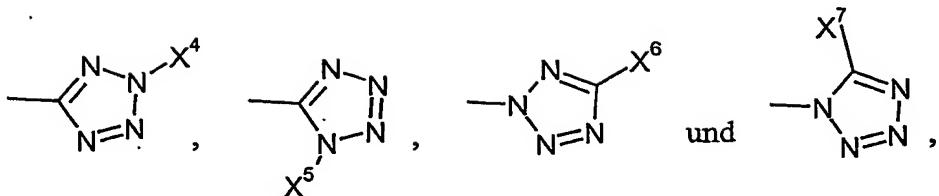


wobei

X¹, X² und X³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio sowie für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₂-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom substituiertes Phenyl oder Benzyl stehen;

25

für eine Tetrazolyl-Gruppe aus der Reihe:



wobei

X^4 , X^5 , X^6 und X^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom; C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₂-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom substituiertes Phenyl oder Benzyl; sowie für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentyl oder Cyclohexyl, stehen.

10

R^4 steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Cyanomethyl, Methoxy-carbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxy-carbonyl.

15

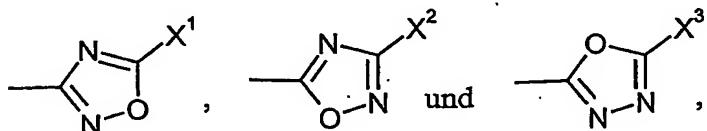
R^1 steht insbesondere bevorzugt für Chlor oder Cyano.

20

R^2 steht insbesondere bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Iod oder Trifluormethylthio.

25

R^3 steht insbesondere bevorzugt für gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio substituiertes Phenyl;
für eine Oxadiazolyl-Gruppe aus der Reihe:

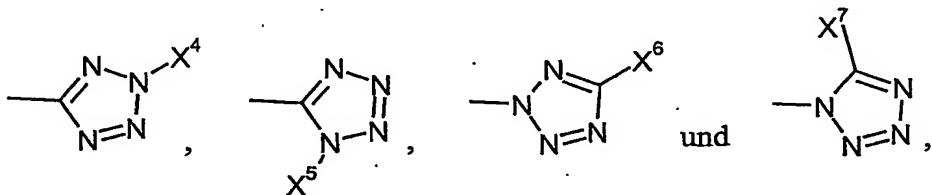


wobei

X^1 , X^2 und X^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio sowie für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl stehen;

5

für eine Tetrazolyl-Gruppe aus der Reihe:



10

wobei

X^4 , X^5 , X^6 und X^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl; Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, 1,1-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl; für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl; sowie für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl substituiertes Cyclohexyl stehen.

15

20

R^4 steht insbesondere bevorzugt für Wasserstoff oder Cyanomethyl.

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher R^1 für Cyano steht.

25

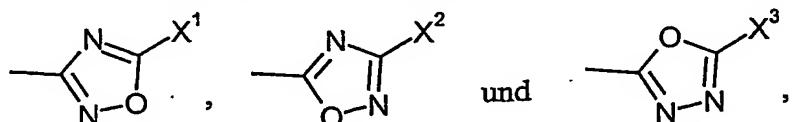
Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher R^2 für Halogen, bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Iod, besonders bevorzugt für Fluor oder Chlor, ganz besonders bevorzugt für Chlor steht.

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher R¹ für Cyano und R² für Chlor stehen.

5 Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher R⁴ für Wasserstoff oder Cyanomethyl steht.

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher R³ für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Substituenten beispielhaft genannt seien: Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano; C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl sowie für C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio oder C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom; bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Substituenten beispielhaft genannt seien: Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Methyl, Methoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio oder Trifluormethylsulfonyl; besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio substituiertes Phenyl steht.

20 Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher R³ für jeweils gegebenenfalls einfach substituiertes Oxadiazolyl oder Thiadiazolyl steht, wobei als Substituenten beispielhaft genannt seien: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, sowie jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl; bevorzugt für eine Oxadiazolyl-Gruppe aus der Reihe:

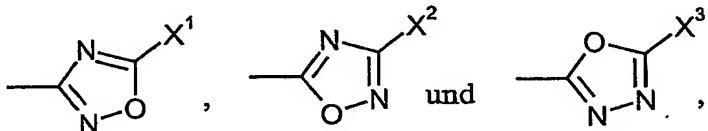


steht, wobei

X¹, X² und X³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio sowie für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₂-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom substituiertes Phenyl oder Benzyl stehen;

5

besonders bevorzugt für eine Oxadiazolyl-Gruppe aus der Reihe:



steht, wobei

10

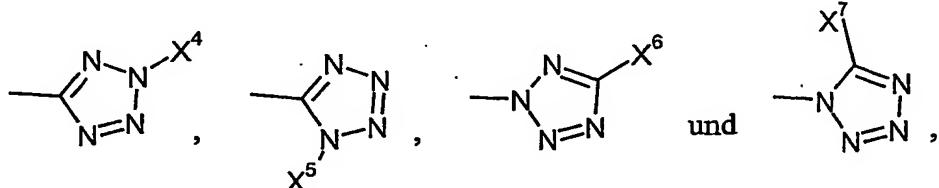
X¹, X² und X³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio sowie für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl stehen.

15

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher R³ für gegebenenfalls substituiertes Tetrazolyl steht, wobei als Substituenten genannt seien: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, sowie jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl, ferner jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentyl oder Cyclohexyl;

20

bevorzugt für eine Tetrazolyl-Gruppe aus der Reihe:

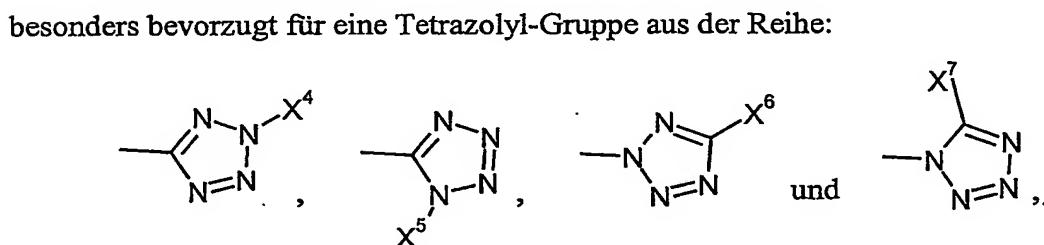


25

steht, wobei

X^4 , X^5 , X^6 und X^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom; C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₂-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom substituiertes Phenyl oder Benzyl; sowie für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentyl oder Cyclohexyl, stehen;

5 besonders bevorzugt für eine Tetrazolyl-Gruppe aus der Reihe:



steht, wobei

15 X^4 , X^5 , X^6 und X^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl; Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, 1,1-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl; für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl; sowie für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl substituiertes Cyclohexyl stehen.

20 Die oben aufgeführten oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen bzw. Erläuterungen gelten für die Endprodukte und für die Ausgangs- und Zwischenprodukte entsprechend. Diese Restedefinitionen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Vorzugsbereichen, beliebig kombiniert werden.

25 Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

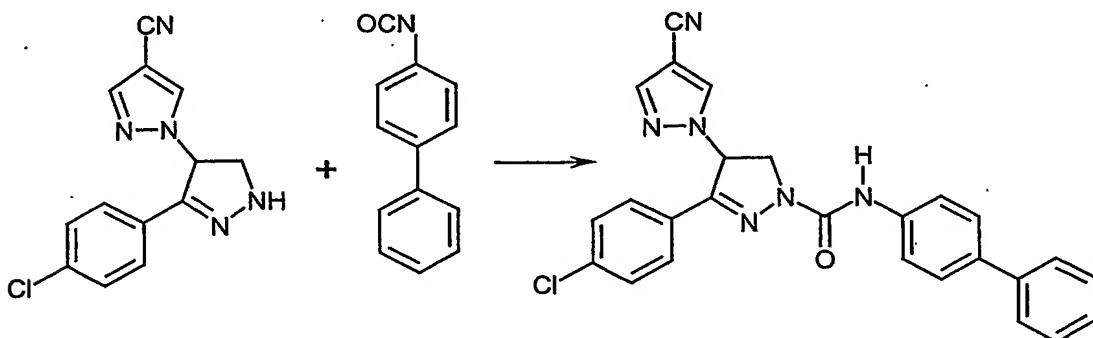
Erfnungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

5 Erfnungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

10 Erfnungsgemäß insbesondere bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als insbesondere bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

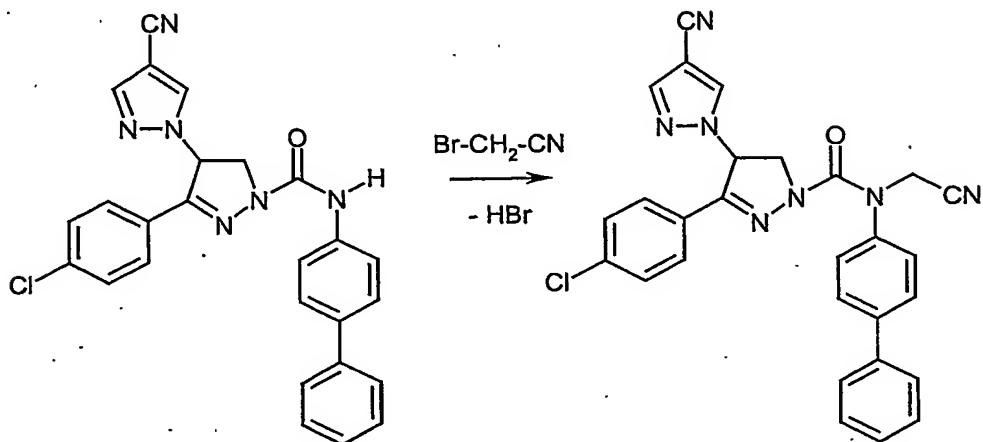
15 In den oben und nachstehend aufgeführten Restedefinitionen sind Kohlenwasserstoffreste, wie Alkyl - auch in Verbindungen mit Heteroatomen wie Alkoxy - soweit möglich jeweils geradkettig oder verzweigt.

20 Verwendet man beispielsweise 3-(4-Chlorphenyl)-4-(4-cyanpyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol und 4-Biphenylisocyanat als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf des erfungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



25 Verwendet man beispielsweise 3-(4-Chlorphenyl)-4-(4-cyanpyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1-pyrazolcarbonsäure-4-phenylanilid und Bromacetonitril als Ausgangsstoffe,

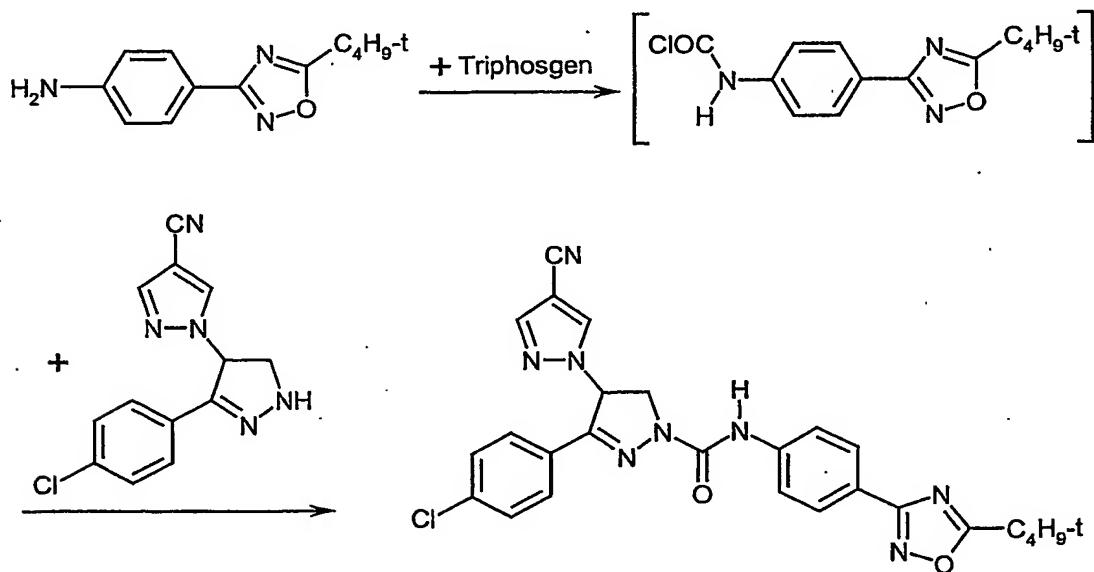
so kann der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



5

Verwendet man beispielsweise 4-(5-tert.-Butyl-1,2,4-oxadiazol-3-yl)-anilin, Triphosgen (Kohlensäure-bis-trichlormethylester) und 3-(4-Chlorphenyl)-4-(4-cyanopyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:

10

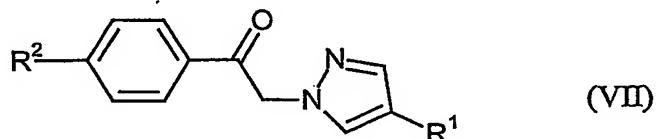


Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (c) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Pyrazoline sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In

dieser Formel stehen R¹ und R² bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt und insbesondere bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfundungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere bevorzugt genannt wurden.

Die Pyrazoline der Formel (II) sind teilweise bekannt (vgl. z.B. EP 0 438 690), teilweise sind sie Gegenstand von DE 101 35 551 (vom 2001-07-20).

Pyrazoline der Formel (II) werden erhalten, indem man substituierte Acetophenone der Formel (VII)



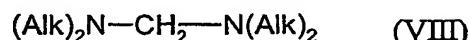
in welcher

15

R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

in einer ersten Stufe mit bekannten Bis-dialkylaminomethanen der Formel (VIII)

20



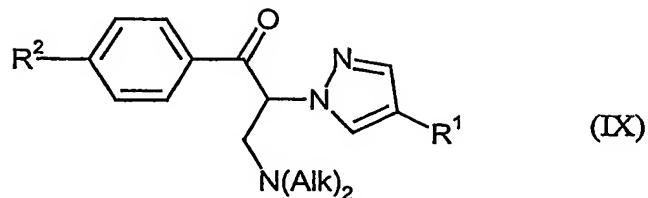
in welcher

Alk für C₁-C₄-Alkyl steht,

25

in Gegenwart eines inerten, organischen Lösungsmittels (vorzugsweise Halogenkohlenwasserstoffen, wie z.B. Methylenchlorid oder Ethylenchlorid) bei Temperaturen zwischen 0°C und 120°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 80°C umsetzt (vgl. z.B. EP-A 0 546 420) und die dabei entstehenden Dialkylaminoalkylketone der Formel (IX)

- 16 -



in welcher

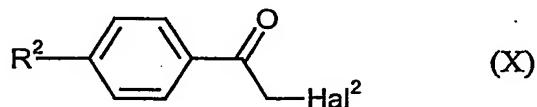
R¹, R² und Alk die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5

gegebenenfalls isoliert und in einer zweiten Stufe mit Hydrazin(hydrat) in Gegenwart eines inerten, organischen Lösungsmittels (vorzugsweise Alkohole, wie z.B. Methanol oder Ethanol) bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 50°C umgesetzt (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

10

Die substituierten Acetophenone der Formel (VII) werden erhalten, indem man Halogenacetophenone der Formel (X)



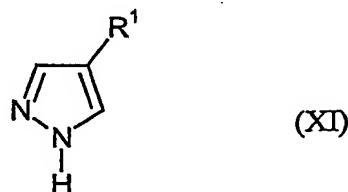
15

in welcher

R² die oben angegebenen Bedeutungen hat undHal² für Halogen steht,

20

mit Pyrazolen der Formel (XI)



in welcher

R¹ die oben angegebenen Bedeutungen hat,

5 in Gegenwart einer organischen oder anorganischen Base (z.B. Kaliumcarbonat) und gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten, organischen Lösungsmittels (z.B. Acetonitril), bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 80°C umsetzt (vgl. z.B. EP-A 0 438 690 und auch die Herstellungsbeispiele).

10 Die Halogenacetophenone der Formel (X) und die Pyrazole der Formel (XI) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie und/oder können in allgemein bekannter Art und Weise erhalten werden.

15 Die außerdem beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Isocyanate sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel steht R³ bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere bevorzugt genannt wurden.

20 Die Isocyanate der Formel (III) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie und/oder können in allgemein bekannter Art und Weise erhalten werden.

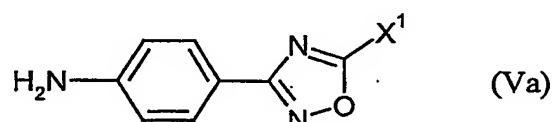
25 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Halogenide sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel steht R⁴ bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere bevorzugt genannt wurden. Hal¹ steht bevorzugt für Chlor oder Brom.

Die Halogenide der Formel (IV) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Aniline sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R³ und R⁴ bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt und insbesondere bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere bevorzugt genannt wurden.

Die Aniline der Formel (V) sind weitgehend bekannt (vgl. z.B. US 3,270,029, US 3,793,340, US 3,810,901, WO 97/14695, WO 98/28269, WO 98/50358, EP 0 155 507, EP 0 933 581, DE 100 23 430; J. Med. Chem. 1978, 21, 1093-1100; Zh. Org. Khim. 1976, 12, 1054-1057; Can. J. Chem. 1998, 76, 78-84 und J. Chem. Soc., C. Org. 1966, 840-845); teilweise sind sie auch Gegenstand von DE 101 39 721 (vom 2001-08-13) und/oder können in bekannter Art und Weise erhalten werden.

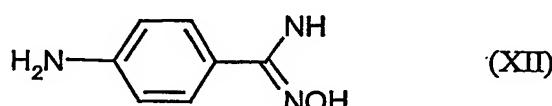
So werden z.B. die 4-(1,2,4-Oxadiazol-3-yl)-aniline der Formel (Va)



in welcher

X¹ die oben angegebenen Bedeutungen hat,

erhalten, indem man 4-Aminobenzamidoxim der Formel (XII)



mit einem Acylierungsreagenz der Formel (XIII)



5 in welcher

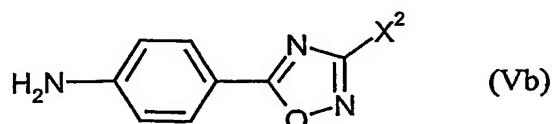
A für eine übliche Abgangsgruppe steht, wie insbesondere Chlor, $-OC_1-C_4-$ Alkyl oder $-OCOX^1$, und

10 X^1 die oben angegebenen Bedeutungen hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels (z.B. Ethanol) und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base (z.B. Alkalimetallalkoholate) bei Temperaturen zwischen 20°C und 120°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 100°C 15 umsetzt (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

Das 4-Aminobenzamidoxim der Formel (XII) wird in allgemein bekannter Art und Weise erhalten, indem man 4-Cyanoanilin mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie vorzugsweise aliphatische Alkohole und 20 in Gegenwart einer Base (z.B. Kaliumcarbonat) bei Temperaturen zwischen 20°C und 120°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 100°C umsetzt.

Weiterhin können z.B. die 4-(1,2,4-Oxadiazol-5-yl)-aniline der Formel (Vb)

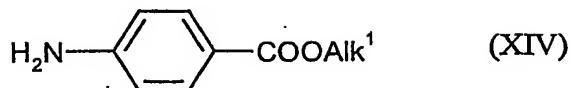


in welcher

X^2 die oben angegebenen Bedeutungen hat,

30 erhalten werden, indem man 4-Aminobenzoësäurester der Formel (XIV)

- 20 -

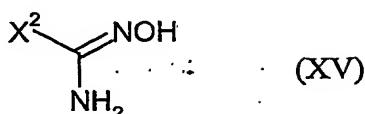


in welcher

Alk¹ für C₁-C₄-Alkyl steht,

5

mit Amidoximen der Formel (XV)



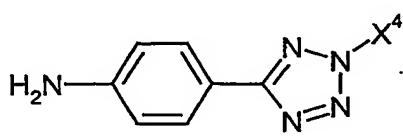
in welcher

10

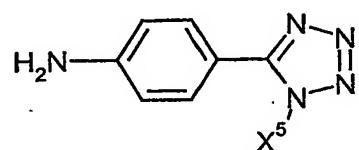
X² die oben angegebenen Bedeutungen hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels (wie vorzugsweise aliphatische Alkohole) und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base (z.B. Alkalimetallalkoholate) bei Temperaturen zwischen 20°C und 120°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 100°C umsetzt (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

Ferner können z.B. 4-(Tetrazol-5-yl)-aniline der Formeln (Vc) und (Vd)



(Vc)



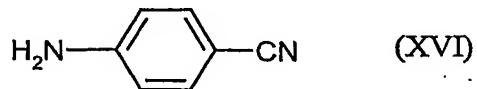
(Vd)

20

in welchen

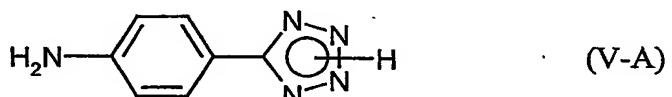
X⁴ und X⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhalten werden, indem man Aminobenzonitril der Formel (XVI)



5

mit Natriumazid und z.B. Triethylamin-hydrochlorid in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels (z.B. Acetonitril, Dimethylformamid oder Toluol) vorzugsweise unter Rückfluss umsetzt und gegebenenfalls die so erhaltenen Tetrazol-aniline der Formel (V-A)



10

mit Verbindungen der Formel (XVI)

E - X (XVI)

15 in welcher

X für die oben für X^4 und X^5 angegebenen Bedeutungen, mit Ausnahme von Wasserstoff steht und

20 E für eine anionische Abgangsgruppe, wie vorzugsweise Chlor, Brom, Iod, Acetoxy, Tosyl oder Mesyl steht,

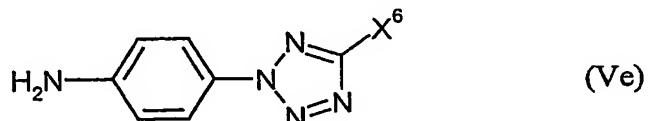
in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. Acetonitril oder Dimethylformamid) und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors (z.B. Kaliumcarbonat) bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 50°C umsetzt.

Bei der Herstellung von Verbindungen, in denen X für einen tertiären Alkylrest steht, erweist es sich in manchen Fällen als vorteilhaft, die Verbindungen der Formel (V-A)

mit tertiären Alkoholen in Gegenwart von starken Säuren (z.B. Trifluoressigsäure und/oder Schwefelsäure) umzusetzen (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

Weiterhin können z.B. 4-(Tetrazol-2-yl)-aniline der Formel (Ve)

5

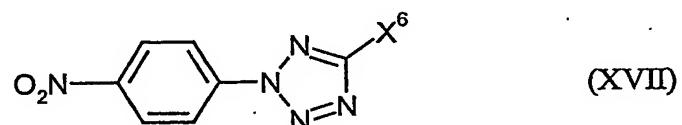


in welcher

X⁶ die oben angegebenen Bedeutungen hat,

10

erhalten werden, indem man 4-(Tetrazol-2-yl)-nitrobenzole der Formel (XVII)



in welcher

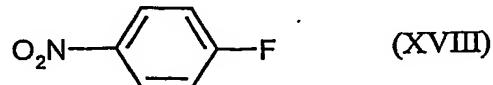
15

X⁶ die oben angegebenen Bedeutungen hat,

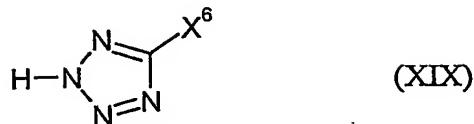
mit üblichen Reduktionsmitteln (z.B. Hydrazinhydrat) gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators (z.B. Eisen-III-chlorid) in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels (z.B. Methanol oder Tetrahydrofuran) bei Temperaturen zwischen 20 50°C und 120°C umsetzt (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

Die 4-(Tetrazol-2-yl)-nitrobenzole der Formel (XVII) können z.B. erhalten werden, indem man 4-Fluornitrobenzol der Formel (XVIII)

25



mit Tetrazolen der Formel (XIX)



in welcher

5

X^6 die oben angegebenen Bedeutungen hat,

in bekannter Art und Weise gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels (z.B. Dimethylformamid) und in Gegenwart einer Base (z.B. Kaliumcarbonat) bei Temperaturen zwischen 20°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 50°C 10 und 120°C umsetzt (vgl. EP 0 884 311 bzw. die Herstellungsbeispiele).

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenechlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Methyl-tert.-butyl-ether, 15 Methyl-tert.-amylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methyl-ethyl-, Methyl-isopropyl- oder Methyl-isobutyl-keton, Ester wie Essigsäuremethylester oder -ethylester, Nitrile wie z.B. Acetonitril oder Propionitril, Amide wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylsulfon 20 oder Hexamethylenphosphorsäuretriamid

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird vorzugsweise auch unter Verwendung eines Katalysators durchgeführt. Als Katalysatoren kommen dabei insbesondere tertiäre organische Amine, wie beispielsweise Triethylamin in Frage.

Die Reaktionstemperaturen können beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 120°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 20°C und 80°C.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder verminderem Druck zu arbeiten.

10 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) werden die Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der beiden eingesetzten Komponenten in einem kleineren Überschuss zu verwenden. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden (vgl. die Herstellungsbeispiele).

15 Die erfindungsgemäßen Verfahren (b) und (c) werden vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, 20 Xylol, Methylenechlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methyl-ethyl-, Methyl-isopropyl- oder Methyl-isobutyl-keton, Ester wie Essigsäure-methylester oder -ethylester, Nitrile wie z.B. Acetonitril oder Propionitril, Amide wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon sowie 25 Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon oder Hexamethylenphosphorsäuretriamid.

30 Als Basen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (b) und (c) alle üblicherweise für derartige Umsetzungen verwendbaren Säurebindemittel eingesetzt werden. Vorzugsweise in Frage kommen Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride, wie Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calciumhydrid; Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, wie Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-

hydroxid; Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate oder -hydrogencarbonate, wie Natrium- oder Kaliumcarbonat oder -hydrogencarbonat oder Calciumcarbonat; Alkalimetallacetate, wie Natrium- oder Kaliumacetat, Alkalimetallalkoholate, wie Natrium- oder Kalium-tert.-butylat; ferner basische Stickstoffverbindungen, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Diisobutylamin, Di-cyclohexylamin, Ethyldiisopropylamin, Ethyldicyclohexylamin, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 2-Ethyl-, 4-Ethyl- und 5-Ethyl-2-methylpyridin, 1,5-Diazabi-cyclo[4.3.0]-non-5-en (DBN), 1,8-Daza-bicyclo[5.4.0]-undec-7-en (DBU), 1,4-Di-azabicyclo[2.2.2]-octan (DABCO).

Die Reaktionstemperaturen können beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 120°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 20°C und 80°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (b) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder verminderter Druck zu arbeiten.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) werden die Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, das Halogenid und die Base im Überschuss zu verwenden. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die Reaktionstemperaturen können beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -10°C und 120°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (c) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder verminderter Druck zu arbeiten.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) werden die Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, das Chlorid und die Base im Überschuss zu verwenden. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden (vgl. die Herstellungsbeispiele).

5

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütetoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resi-
10 stente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spp.*

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigerella immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus spp.*, *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes spp.*

Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*, *Trichodectes spp.*, *Damalinia spp.*

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*, *Thrips palmi*, *Frankliniella accidentalis*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster spp.*, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spp.*

10

15

20

25

30

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus spp.*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca spp.*, *Euscelis bilobatus*, *Nephrotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus spp.*, *Psylla spp.*

5 Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella xylostella*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria spp.*, *Bucculatrix thurberiella*, *Phylloconistis citrella*, *Agrotis spp.*, *Euxoa spp.*, *Feltia spp.*, *Earias insulana*, *Heliothis spp.*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Spodoptera spp.*, *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris spp.*, *Chilo spp.*, *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clytia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*, *Cnaphalocerus spp.*, *Oulema oryzae*.

10 Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica spp.*, *Psylliodes chrysoccephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria spp.*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus spp.*, *Sitophilus spp.*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes spp.*, *Trogoderma spp.*, *Anthrenus spp.*, *Attagenus spp.*, *Lyctus spp.*, *Meligethes aeneus*, *Ptinus spp.*, *Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium spp.*, *Tenebrio molitor*, *Agriotes spp.*, *Conoderus spp.*, *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*, *Lissorhoptrus oryzophilus*.

15 Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion spp.*, *Hoplocampa spp.*, *Lasius spp.*, *Monomorium pharaonis*, *Vespa spp.*

20 Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes spp.*, *Anopheles spp.*, *Culex spp.*, *Drosophila melanogaster*, *Musca spp.*, *Fannia spp.*, *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia spp.*, *Chrysomyia spp.*, *Cuterebra spp.*, *Gastrophilus spp.*, *Hippobosca spp.*

Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..

5 Aus der Klasse der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptutra oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp.,
10 Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp.

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp.

15 Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten, wie z.B. gegen die Larven des Meerrettichblattkäfers (Phaedon cochleariae) oder die Raupen des Heerwurms (Spodoptera frugiperda) einsetzen.

20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch als Herbizide und Mikrobizide, beispielsweise als Fungizide, Antimykotika und Bakterizide verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.
25

30 Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten

werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie

Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

5

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und

10 Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnusschalen, Maiskolben und Tabakstängeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage:

15 z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

20

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvri ge, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

25

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

30

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

10 **Fungizide:**

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,
Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat,
15 Calciumpolysulfid, Carpropamid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram, Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, 20 Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyridithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon, Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol, Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenhexamid, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Alminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmeccyclox, 30 Guazatin, Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol, Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadintriacetat,

Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Iprovalicarb, Irumamycin,
Isoprothiolan, Isovaledione,
Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid,
Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und
5 Bordeaux-Mischung,
Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl,
Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax,
Mildiomycin, Myclobutanol, Myclozolin,
Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,
10 Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin,
Pacllobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Picoxystrobin,
Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon,
Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyraclostrobin,
Pyrazophos, Pyrifenoxy, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur,
15 Quinconazol, Quintozan (PCNB), Quinoxifen,
Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Spiroxamine,
Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol,
Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl,
Tolylfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid,
20 Tricyclazol, Tridemorph, Trifloxystrobin, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,
Uniconazol,
Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,
Zarilamid, Zineb, Ziram sowie
Dagger G, OK-8705, OK-8801,
25 α -(1,1-Dimethylethyl)- β -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -fluor- β -propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -methoxy- α -methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 α -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- β -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-
triazol-1-ethanol,
30 (5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,
(E)-a-(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,
1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanion-O-(phenylmethyl)-oxim,

1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,
1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,
1-[(Diiodomethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,
1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,
5 1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,
1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,
1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,
2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,
2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,
10 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,
2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,
2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,
2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,
2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl- β -D-glycopyranosyl)- α -D-glucopyranosyl]-amino]-4-
15 methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,
2-Aminobutan,
2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,
2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,
2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid,
20 2-Phenylphenol(OPP),
3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,
3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,
3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,
3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,
25 4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,
4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,
8-Hydroxychinolinsulfat,
9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,
30 cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,
cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholin-
hydrochlorid,

Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,

Kaliumhydrogencarbonat,

Methantetrathiol-Natriumsalz,

Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,

5 Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,

Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,

N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,

N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,

N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,

10 N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,

N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,

N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,

N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid,

N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,

15 N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyl)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,

N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,

O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,

O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioate,

S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,

20 spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3H)-isobenzofuran]-3'-on,

4-[3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-fluorphenyl)-acryloyl]-morpholin

Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin,

25 Ochilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam,

Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb,

30 Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin,

Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis,

Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bistrifluron, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben,

5 Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chloethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Chromafenozone, Cis-Resmethrin, Cispermethrin, Clopythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidine, Cyanophos, Cyclopren, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, 10 Cypermethrin, Cyromazine,

Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlorvos, Dicofol, Dislubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn,

Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopthora spp., 15 Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrifos, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropothrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazuron, Flubrocythrin, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flumethrin, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, 20 Fubfenprox, Furathiocarb,

Granuloseviren

Halofenozone, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene,

Imidacloprid, Indoxacarb, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin,

Kernpolyederviren

25 Lambda-cyhalothrin, Lufenuron

Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methoprene, Methomyl, Methoxyfenozone, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, Monocrotophos,

30 Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M

Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthroate,

Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propargite, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,

5 Quinalphos, Ribavirin

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Sulfotep, Sulprofos, Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon Theta-cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thifanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii

YI 5302, Zeta-cypermethrin, Zolaprofos

15 (1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanylidene)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat

(3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat

1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-imin

20 2-(2-Chlor-6-fluorophenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol

2-(Acetlyoxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion

2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid

2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid

3-Methylphenyl-propylcarbamat

25 4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol

4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-3(2H)-pyridazinon

4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon

30 4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon

Bacillus thuringiensis strain EG-2348

Benzoësäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid

Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-ester

[3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid

Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd

5 Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamat

N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin

N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid

N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N"-nitro-guanidin

10 N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid

N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid

O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat

N-Cyanomethyl-4-trifluormethyl-nicotinamid

15 3,5-Dichlor-1-(3,3-dichlor-2-propenyloxy)-4-[3-(5-trifluormethylpyridin-2-yloxy)-propoxy]-benzol

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

20 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkstoffe gesteigert wird, ohne dass der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muss.

25 Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

30 Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepassten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

5 Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetic Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff „Teile“ bzw. „Teile von Pflanzen“ oder „Pflanzenteile“ wurde oben erläutert.

10

15 Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften („Traits“), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Bio- und Genotypen sein.

20

25 Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive („synergistische“) Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

30

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften („Traits“) verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernterträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften („Traits“) werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus Thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden „Bt Pflanzen“). Als Eigenschaften („Traits“) werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften („Traits“) werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. „PAT“-Gen). Die jeweils gewünschten Eigenschaften („Traits“) verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für „Bt

Pflanzen“ seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphino-tricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften („Traits“).

15 Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. 20 Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

25 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

30 Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp.

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp.

5 Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp., Wohlfahrtia spp., 10 Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp.

Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp.

15 Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp.

Aus der Ordnung der Blattarida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattela germanica, Supella spp.

20 Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodoros spp., Otobius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemophysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp.

25 Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp.

30 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse,

5 Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

10 Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitoneal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

20 Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

25 Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie

Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

5

Hautflügler wie

10 Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

Termiten wie

15 Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus.

Borstenschwänze wie Lepisma saccharina.

20 Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

25

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

30

Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und

-türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

5 Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

10 Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

15 Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfundungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

20 Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

25 Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

30 Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige,

wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

5 Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α -Monochlornaphthalin, verwendet.

15 Die organischen schwerflüchtigen ölichen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, dass das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und dass das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

20 Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

25

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungs-mittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällen vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat

oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

5 Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

10 Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

15 Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

20 Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyriphos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Transfluthrin, Thiaclorpid, Methoxyphenoxid und Triflumuron,

25 sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolyfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylicarbamat, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on, sein.

30 Zugleich können die erfindungsgemäßen Verbindungen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken,

Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

5 Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorpha (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorpha (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

10 Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflusskrebse) zusammengefasst werden, besondere Bedeutung zu.

15 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

20 Durch Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis-(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-*n*-butylzinnlaurat, Tri-*n*-butylzinnchlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinnchlorid, Tri-*n*-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-*n*-butylzinnfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zink-dimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzinkethylenbisthiocarbamat, Zinkoxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphthenat und Tributylzinnhalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

5 Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

Algizide wie

10 2-*tert*-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

Fungizide wie

15 Benzo[*b*]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluorfolpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, Tolyfluanid und Azole wie Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

Molluskizide wie

20 Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb;

oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie

25 4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrysulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutylstannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid.

30 Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoff der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten desweiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, *Chem. Ind.* 1985, 37, 730-732 und Williams, *Antifouling Marine Coatings*, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

5 Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wässrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wässriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Harzharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte 20 Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden.

25 Die Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge allein oder in Kombination mit anderen Wirk- und Hilfsstoffen in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. 30 Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. *Buthus occitanus*.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Argas persicus*, *Argas reflexus*, *Bryobia* spp.,
5 *Dermanyssus gallinae*, *Glyciphagus domesticus*, *Ornithodoros moubat*,
Rhipicephalus sanguineus, *Trombicula alfreddugesi*, *Neutrombicula autumnalis*,
Dermatophagoides pteronissimus, *Dermatophagoides farinae*.

Aus der Ordnung der Araneae z.B. *Aviculariidae*, *Araneidae*.

Aus der Ordnung der Opiliones z.B. *Pseudoscorpiones chelifer*, *Pseudoscorpiones cheiridium*, *Opiliones phalangium*.

10 Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*, *Polydesmus* spp.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus* spp.

Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. *Ctenolepisma* spp., *Lepisma saccharina*,
15 *Lepismodes inquilinus*.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Blattella asahinai*, *Leucophaea madera*e, *Panchlora* spp., *Parcoblatta* spp., *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*,
Supella longipalpa.

Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. *Acheta domesticus*.

20 Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Kalotermes* spp., *Reticulitermes* spp.

Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. *Lepinatus* spp., *Liposcelis* spp.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Dermestes* spp.,
25 *Latheticus oryzae*, *Necrobia* spp., *Ptinus* spp., *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus granarius*, *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus zeamais*, *Stegobium paniceum*.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes taeniorhynchus*, *Anopheles* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Chrysozona pluvialis*,
30 *Culex quinquefasciatus*, *Culex pipiens*, *Culex tarsalis*, *Drosophila* spp., *Fannia canicularis*, *Musca domestica*, *Phlebotomus* spp., *Sarcophaga carnaria*, *Simulium* spp., *Stomoxys calcitrans*, *Tipula paludosa*.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Achroia grisella*, *Galleria mellonella*, *Plodia interpunctella*, *Tinea cloacella*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Ctenocephalides canis, Ctenocephalides felis, Pulex irritans, Tunga penetrans, Xenopsylla cheopis.

5 Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Camponotus herculeanus, Lasius fuliginosus, Lasius niger, Lasius umbratus, Monomorium pharaonis, Paravespula spp., Tetramorium caespitum.

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Phthirus pubis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Cimex hemipterus, Cimex lectularius, Rhodinus prolixus, Triatoma infestans.

10

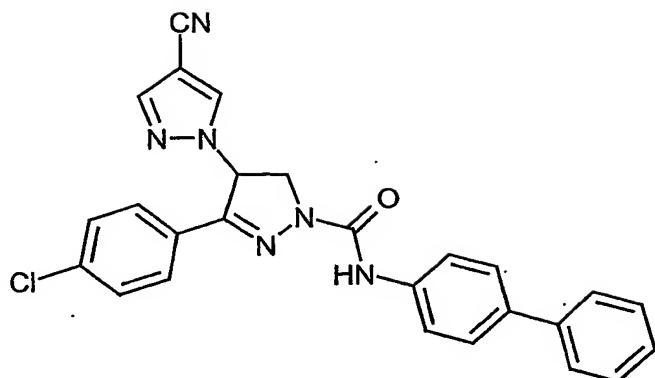
Die Anwendung im Bereich der Haushaltsinsektizide erfolgt allein oder in Kombination mit anderen geeigneten Wirkstoffen wie Phosphorsäureestern, Carbamaten, Pyrethroiden, Wachstumsregulatoren oder Wirkstoffen aus anderen bekannten Insektizidklassen.

15

Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gel- und Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen 20 bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäckchen und Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködern oder Köderstationen.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Stoffe geht aus den folgenden Beispielen hervor.

25

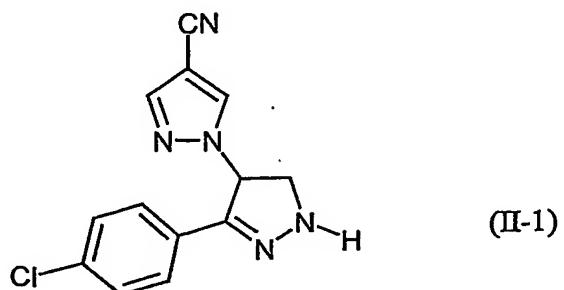
HerstellungsbeispieleBeispiel 1:

5

(Verfahren a)

Zu einer Mischung aus 1 g (3,7 mMol) 3-(4-Chlorphenyl)-4-(4-cyanpyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol, 0,1 ml Triethylamin und 80 ml Methyl-tert.-amylether gibt man bei 70°C 0,72g (3,7 mMol) 4-Phenyl-phenylisocyanat. Man röhrt das Gemisch 15 Minuten bei 70°C nach und lässt es dann langsam auf Raumtemperatur abkühlen: Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und mit etwas Methyl-tert.-butylether nachgewaschen.

15 Man erhält so 1,2 g (69 % d. Th.) an 3-(4-Chlorphenyl)-4-(4-cyanpyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1-pyrazolcarbonsäure-4-phenylanilid mit dem $\log P$ (pH2) = 4,11.

Herstellung des Ausgangsproduktes

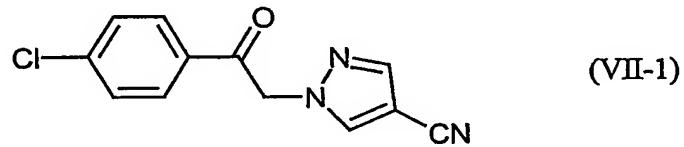
20

Zu einer Lösung von 5 g (0,02 Mol) 2-(4-Cyanpyrazol-1-yl)-4'-chloracetophenon in 50 ml Methylenechlorid gibt man bei Raumtemperatur 2,16 (0,021 Mol) Bis-dimethylaminomethan und kocht die Mischung 18 Stunden unter Rückfluss. Dann destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum ab und löst den Rückstand in 50 ml Ethanol. Nach Zugabe von 1,13 g (0,0226 Mol) Hydrazinhydrat wird das Reaktionsgemisch 3 Stunden bei 30°C gerührt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit etwas kaltem Ethanol und mit Wasser nachgewaschen.

10 Man erhält so 3,3 g (61 % d. Th.) an 3-(4-Chlorphenyl)-4-(4-cyanpyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol mit dem logP (pH2) = 2,11.

Herstellung des Vorproduktes

15

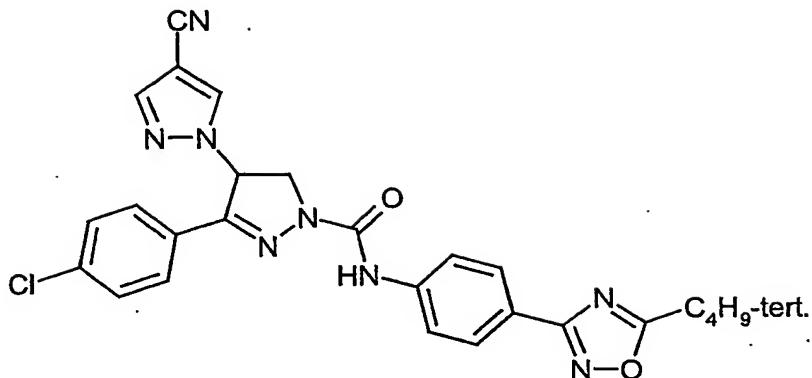


20

Eine Mischung aus 9,3 g (0,04 Mol) 2-Brom-4'-chloracetophenon, 3,9 g (0,042 Mol) 4-Cyanpyrazol (Herstellung s. JP H59-196868), 6,1 g (0,044 Mol) Kaliumcarbonat und 50 ml Acetonitril wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dann gibt man ca. 200 ml Wasser zum Reaktionsgemisch, saugt das ausgefallene Produkt ab und wäscht es mit Wasser nach.

25

Man erhält so 9,5 g (97 % d. Th.) an 2-(4-Cyanpyrazol-1-yl)-4'-chloracetophenon mit dem logP (pH2) = 2,20.

Beispiel 2

(Verfahren c)

5

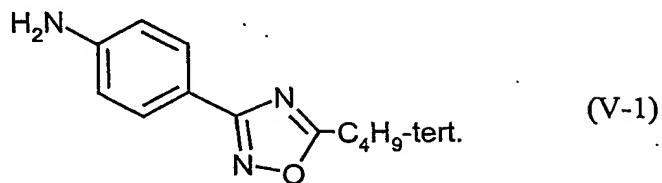
Zu einer Lösung von 0,5 g (1,7 mMol) Triphosgen (Kohlensäure-bis-trichlormethyl-ester) in 50 ml Methylenchlorid tropft man bei 0°C eine Lösung von 1,1g (5 mMol) 4-(5-tert.-butyl-[1,2,4]oxadiazol-3-yl)-anilin und 0,7 ml (5 mMol) Triethylamin in 25 ml Methylenchlorid und röhrt die Mischung eine halbe Stunde bei Raumtemperatur nach. Dazu tropft man eine Lösung von 1,36 (5 mMol) 3-(4-Chlorphenyl)-4-(4-cyanpyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol und 0,7 ml (5 mMol) Triethylamin in 25 ml Methylenchlorid. Das Gemisch wird 18 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt und dann zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Den Rückstand verröhrt man mit Ethanol, saugt ab und wäscht mit Ethanol nach.

10

Man erhält so 0,6 g (23 % d. Th.) an 3-(4-Chlorphenyl)-4-(4-cyanpyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1-pyrazolcarbonsäure-[4-(5-tert.-butyl-[1,2,4]oxadiazol-3-yl)-phenyl]-amid mit dem logP (pH2) = 4,33.

15

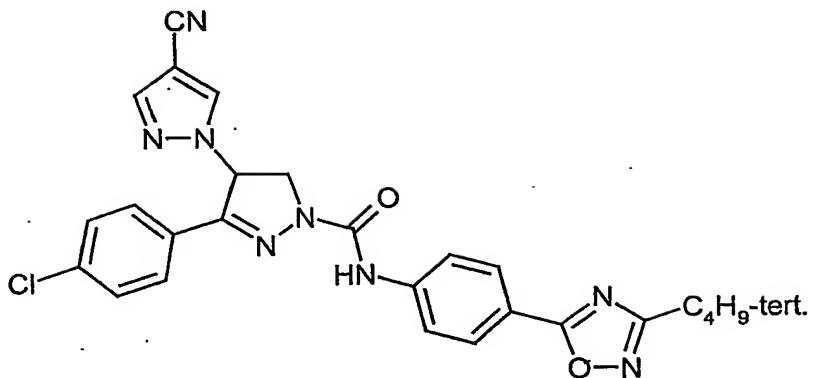
20

Herstellung des Ausgangsproduktes

5 Eine Mischung aus 4,5 g (0,03 Mol) 4-Aminobenzamidoxim, 3,5 g (0,03 Mol) Pivalinsäuremethylester, 50 ml Ethanol, 1 ml 28%-ige Natriummethylat-Lösung in Methanol und 2 g Molekularsieb 3Å wird 18 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dann filtriert man das Reaktionsgemisch und dampft das Filtrat im Vakuum ein. Den Rückstand versetzt man mit Wasser und saugt dann die ausgefallenen Kristalle ab.

10 Das Rohprodukt wird durch Kieselgelchromatographie gereinigt (Methylenchlorid /Diethylether 3:1).

Man erhält so 2,1 g (33 % d. Th.) an 4-(5-tert.-butyl-[1,2,4]oxadiazol -3-yl)-anilin in Form farbloser Kristalle mit dem logP (pH2) von 2,31.

Beispiel 3

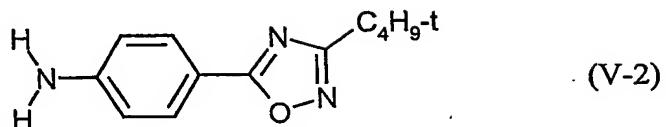
(Verfahren c)

5

Zu einer Lösung von 0,5 g (1,7 mMol) Triphosgen (Kohlensäure-bis-trichlormethyl-ester) in 50 ml Methylenchlorid tropft man bei 0°C eine Lösung von 1,1g (5 mMol) 4-(3-tert.-Butyl-[1,2,4]oxadiazol-5-yl)-anilin und 0,7 ml (5 mMol) Triethylamin in 25 ml Methylenchlorid und röhrt die Mischung eine halbe Stunde bei Raumtemperatur nach. Dazu tropft man eine Lösung von 1,36 g (5 mMol) 3-(4-Chlorphenyl)-4-(4-cyanpyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol und 0,7 ml (5 mMol) Triethylamin in 25 ml Methylenchlorid. Das Gemisch wird 18 Stunden bei Raumtemperatur nachgeröhrt und dann zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Den Rückstand 10 verröhrt man mit Ethanol, saugt ab und wäscht mit Ethanol nach. 15

Man erhält so 0,95 g (37 % d. Th.) an 3-(4-Chlorphenyl)-4-(4-cyanpyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1-pyrazolcarbonsäure-[4-(3-tert.-butyl-[1,2,4]oxadiazol-5-yl)-phenyl]-amid mit dem logP (pH2) = 4,38.

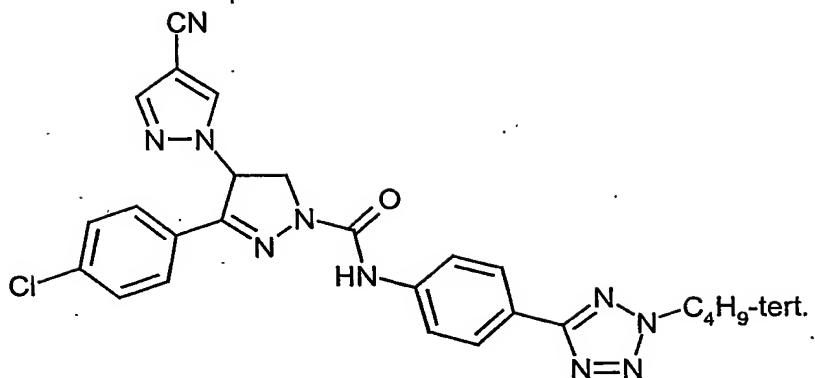
20

Herstellung des Ausgangsproduktes

5 Eine Mischung aus 6 g (0,04 Mol) 4-Aminobenzoësäuremethylester, 5,8 g (0,05 Mol) Pivalamidoxim, 50 ml Ethanol, 1 ml 28%-iger Natriummethylat-Lösung in Methanol und 2 g Molekularsieb 3Å wird 18 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dann destilliert man den größten Teil des Lösungsmittels im Vakuum ab, kühlt den Rückstand im Eisbad, gibt etwas Wasser zu und saugt dann die ausgefallenen Kristalle ab. Man wäscht mit Wasser nach und löst den Rückstand in einer Lösung von 4 g Kaliumhydroxid in 50 ml Methanol. Man lässt die Lösung 3 Tage bei Raumtemperatur stehen und destilliert dann das Lösungsmittel im Vakuum ab. Den Rückstand verreibt man mit Wasser, das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen.

10

15 Man erhält so 2,95 g (34 % d. Th.) 4-(3-tert-Butyl-[1,2,4]oxadiazol-5-yl)-anilin in Form farbloser Kristalle mit dem logP (pH2) von 2,54.

Beispiel 4

(Verfahren c)

5

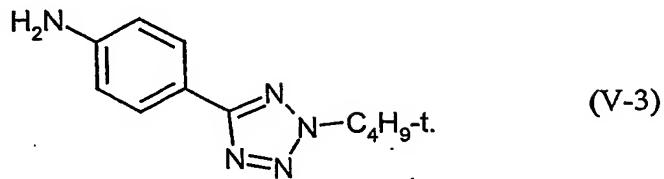
Zu einer Lösung von 0,35 g (1,2 mMol) Triphosgen (Kohlensäure-bis-trichlormethylester) in 30 ml Methylenechlorid tropft man bei 0°C eine Lösung von 0,64 g (3 mMol) 4-(2-tert.-Butyl-tetrazol-5-yl)-anilin und 0,4 ml (3 mMol) Triethylamin in 25 ml Methylenechlorid und röhrt die Mischung eine halbe Stunde bei Raumtemperatur nach. Dazu tropft man eine Lösung von 0,8 g (3 mMol) 3-(4-Chlorphenyl)-4-(4-cyanpyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol und 0,4 ml (3 mMol) Triethylamin in 25 ml Methylenechlorid. Das Gemisch wird 18 Stunden bei Raumtemperatur nachgeröhrt und dann zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird durch Kieselgelchromatographie gereinigt (Methylenechlorid/Diethylether 1:1).

10

15

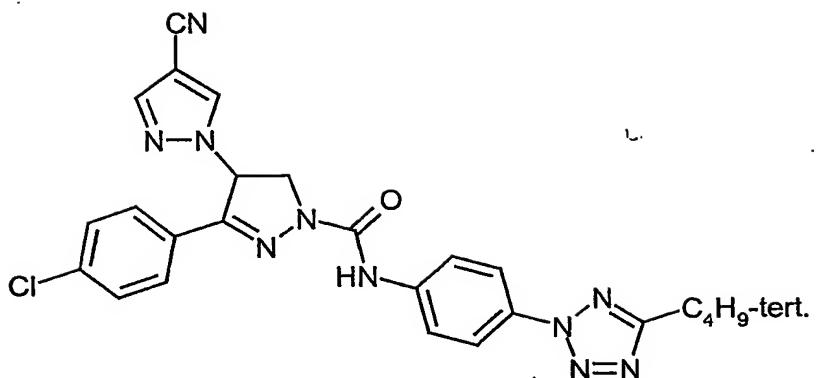
Man erhält so 0,3 g (19,5 % d. Th.) an 3-(4-Chlorphenyl)-4-(4-cyanpyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1-pyrazolcarbonsäure-[4-(2-tert.-butyl-tetrazol-5-yl)-phenyl]-amid mit dem $\log P$ (pH2) = 3,91.

20

Herstellung des Ausgangsproduktes

5 Zu einer Mischung aus 15 g (0,093 Mol) 5-(4-Aminophenyl)-tetrazol, 28 ml tert.-
Butanol und 80 ml Trifluoressigsäure gibt man 3,8 ml konzentrierte Schwefelsäure. Man
röhrt das Reaktionsgemisch für 16 Stunden, destilliert dann das Lösungsmittel im
Vakuum ab und versetzt den Rückstand mit gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung. Das
Produkt wird mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase trocknet man
10 über Natriumsulfat und destilliert dann das Lösungsmittel im Vakuum ab.

Zurück bleiben 14,8 g (73 % d. Th.) an 4-(2-tert.-Butyl-tetrazol-5-yl)-anilin in Form
beiger Kristalle mit dem logP (pH2) = 1,69.

Beispiel 5

(Verfahren c)

5

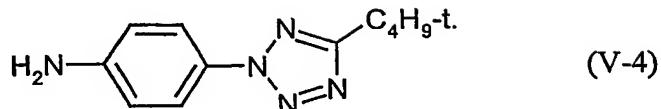
Zu einer Lösung von 0,45 g (1,54 mMol) Triphosgen (Kohlensäure-bis-trichlor-methylester) in 30 ml Methylenchlorid tropft man bei 0°C eine Lösung von 1,2g (4,6 mMol) 3-(4-Chlorphenyl)-4-(4-cyanpyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol und 0,65 ml (4,6 mMol) Triethylamin in 25 ml Methylenchlorid und röhrt die Mischung eine halbe Stunde bei Raumtemperatur nach. Dazu tropft man eine Lösung von 1g (4,6 mMol) 4-(5-tert.-Butyl-tetrazol-2-yl)-anilin und 0,65 ml (4,6 mMol) Triethylamin in 25 ml Methylenchlorid. Das Gemisch wird 18 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt und dann zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird durch Kieselgelchromatographie gereinigt (Methylenchlorid/Diethylether 1:1).

10

15

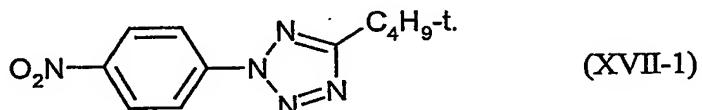
20

Man erhält so 0,3 g (13 % d. Th.) an 3-(4-Chlorphenyl)-4-(4-cyanpyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1-pyrazolcarbonsäure-[4-(5-tert.-butyl-tetrazol-2-yl)-phenyl]-amid mit dem $\log P$ (pH2) = 4,27.

Herstellung des Ausgangsproduktes

5 Zu einer Mischung aus 12,7 g (0,051 Mol) 4-(5-tert.-Butyltetrazol-2-yl)-nitrobenzol, 1,5 g Aktivkohle, 0,3 g Eisen-III-chlorid, 20 ml Methanol und 100 ml Tetrahydrofuran tropft man bei 75°C innerhalb von 2 Stunden 8,7 ml Hydrazinhydrat. Dann wird das Gemisch über Nacht bei 75 °C gerührt, abgekühlt, über Kieselgur abgesaugt und gut mit Essigsäureethylester nachgewaschen. Das Filtrat wird mit Kochsalz-
10 Lösung gewaschen, getrocknet und im Vakuum eingedampft.

Man erhält 15 g (quantitativ) an 4-(5-tert.-Butyl-tetrazol-2-yl)-anilin mit dem logP (pH2) = 2,27.

Herstellung des Vorproduktes

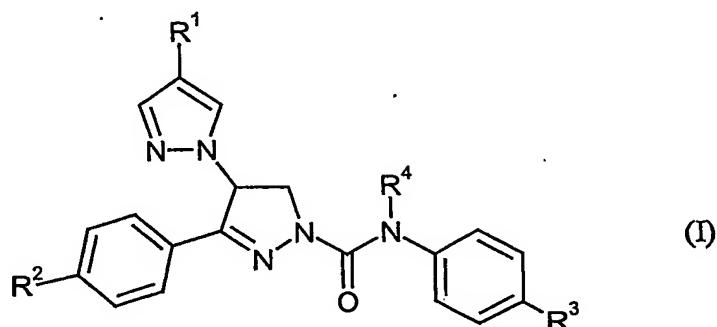
20 Eine Mischung aus 9,7 g (0,07 Mol) 4-Fluornitrobenzol, 8,7 g (0,7 Mol) 5-tert.-Butyl-tetrazol, 10,6 g (0,077 Mol) Kaliumcarbonat und 100 ml Dimethylformamid wird über Nacht bei 75 °C gerührt. Dann kühlt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur ab und gießt es auf 600 g Eiswasser. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

25 Man erhält so 12,7 g (73 % d. Th.) an 4-(5-tert.-Butyl-tetrazol-2-yl)-nitrobenzol mit dem logP (pH2) = 2,20.

Analog den Beispielen 1 bis 5 bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung können die in der folgenden Tabelle 1 angegebenen Verbindungen der Formel (I) erhalten werden:

5

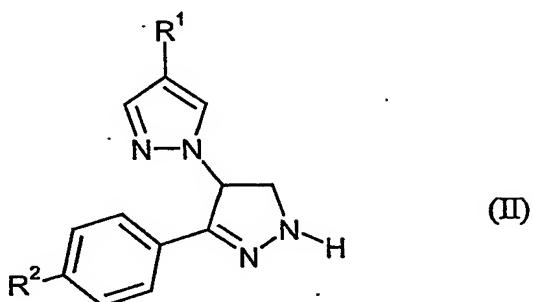
Tabelle 1:



| Nr. | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | logP (pH2) |
|-----|----------------|----------------|----------------|--------------------|------------|
| 6 | CN | Cl | | H | 4,31 |
| 7 | CN | Cl | | H | 2,93 |
| 8 | CN | Cl | | H | 3,49 |
| 9 | CN | Cl | | H | 3,10 |
| 10 | CN | Cl | | CH ₂ CN | 3,59 |
| 11 | CN | Cl | | H | 2,61 |
| 12 | CN | Cl | | CH ₂ CN | 4,00 |

Analog den Beispielen 1 bis 5 bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung können die in der folgenden Tabelle 2 angegebenen Verbindungen der Formel (II) erhalten werden:

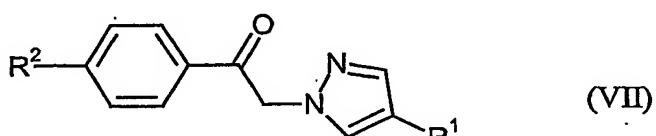
5

Tabelle 2:

| Nr. | R ¹ | R ² | logP (pH2) |
|------|----------------|------------------|------------|
| II-2 | CN | Br | 2,20 |
| II-3 | CN | I | 2,33 |
| II-4 | CN | SCF ₃ | 2,78 |

10

Analog Beispiel 1 bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung können die in der Tabelle 3 angegebenen Vorprodukte der Formel (VII) erhalten werden:

Tabelle 3:

15

| Nr. | R ¹ | R ² | logP (pH2) |
|---------|----------------|------------------|------------|
| (VII)-2 | CN | Br | 2,31 |
| (VII)-3 | CN | I | 2,47 |
| (VII)-4 | CN | SCF ₃ | 2,91 |

Die Bestimmung der in den voranstehenden Tabellen und Herstellungsbeispielen angegebenen logP-Werte erfolgt gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V.A8 durch HPLC (High Performance Liquid Chromatography) an einer Phasenumkehrsäule (C 18). Temperatur: 43°C.

5

Die Bestimmung erfolgt im sauren Bereich bei pH 2.3 mit 0,1 % wässriger Phosphorsäure und Acetonitril als Eluenten; linearer Gradient von 10 % Acetonitril bis 90 % Acetonitril.

10

Die Eichung erfolgt mit unverzweigten Alkan-2-onen (mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen), deren logP-Werte bekannt sind (Bestimmung der logP-Werte anhand der Retentionszeiten durch lineare Interpolation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Alkanonen).

Anwendungsbeispiele**Beispiel A****5 Phaedon-Larven-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10. Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven des Meerrettichblattkäfers (*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Käferlarven abgetötet wurden.

25 Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 500 ppm z.B. die Verbindungen 2, 4, 6, 7 und 9 der Herstellungsbeispiele nach 7 Tagen eine Abtötung von 100 %.

Beispiel B**Spodoptera frugiperda-Test**

5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (*Spodoptera frugiperda*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

20 Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 500 ppm z.B. die Verbindungen 1, 2, 3, 4 und 9 der Herstellungsbeispiele nach 7 Tagen eine Abtötung von 100 %.

Beispiel C**Diabrotica balteata – Test (Larven im Boden)****Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten - Behandlung transgener Pflanzen**

5

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Die Wirkstoffzubereitung wird auf den Boden gegossen. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in 0,25 l Töpfe und lässt diese bei 20°C stehen.

20 Sofort nach dem Ansatz werden je Topf 5 vorgekeimte Maiskörner der Sorte YIELD GUARD (Warenzeichen von Monsanto Comp., USA) gelegt. Nach 2 Tagen werden in den behandelten Boden die entsprechenden Testinsekten gesetzt. Nach weiteren 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der aufgelaufenen Maispflanzen bestimmt (1 Pflanze = 20 % Wirkung).

25

Beispiel D**Heliothis virescens - Test (Behandlung transgener Pflanzen)**

5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

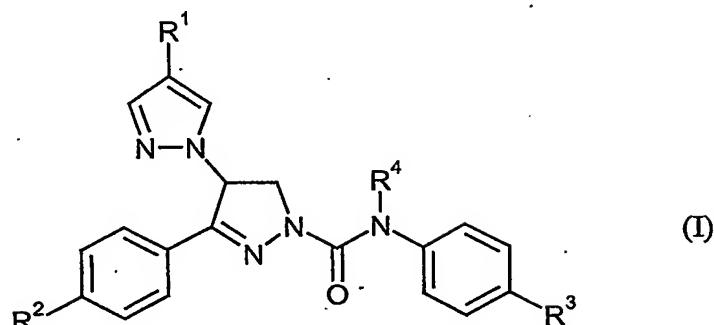
10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Sojatriebe (Glycine max) der Sorte Roundup Ready (Warenzeichen der Monsanto Comp. USA) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Tabakknospenraupe Heliothis virescens besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Patentansprüche

1. Substituierte Pyrazoline der Formel (I)



5

in welcher

R¹ für Halogen oder Cyano steht,

10 R² für Halogen, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl oder Cyano steht,

15 R³ für gegebenenfalls substituiertes Aryl oder gegebenenfalls substi-

tuiertes Hetaryl steht und

R⁴ für Wasserstoff, Cyanomethyl oder Alkoxycarbonyl steht.

2. Substituierte Pyrazoline der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

20

R¹ für Fluor, Chlor, Brom, Iod oder Cyano steht,

25

R² für Fluor, Chlor, Brom, Iod; C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl oder Cyano steht,

R³ für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl, wobei als Substituenten beispielhaft genannt seien: Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfonyl oder Cyano;

5 für jeweils gegebenenfalls einfach substituiertes Oxadiazolyl oder Thiadiazolyl, wobei als Substituenten beispielhaft genannt seien: gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder gegebenenfalls substituiertes Arylalkyl;

10 für gegebenenfalls einfach substituiertes Tetrazolyl, wobei als Substituenten beispielhaft genannt seien: gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkylthio oder Alkylsulfonyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Arylalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,

15 R⁴ für Wasserstoff, Cyanomethyl oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl steht.

3. Substituierte Pyrazoline der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

20 R¹ für Chlor, Brom, Iod oder Cyano steht,

R² für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Alkylsulfonyl, sowie für C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, C₁-C₂-Halogenalkylthio oder C₁-C₂-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom steht,

25 R³ für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei als Substituenten beispielhaft genannt seien: Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano; C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl sowie für C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio oder C₁-C₄-Halogen-

alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom;

für jeweils gegebenenfalls einfach substituiertes Oxadiazolyl oder Thiadiazolyl, wobei als Substituenten beispielhaft genannt seien: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, sowie jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl;

für gegebenenfalls substituiertes Tetrazolyl, wobei als Substituenten genannt seien: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, sowie jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl, ferner jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht,

R⁴ für Wasserstoff, Cyanomethyl oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl steht.

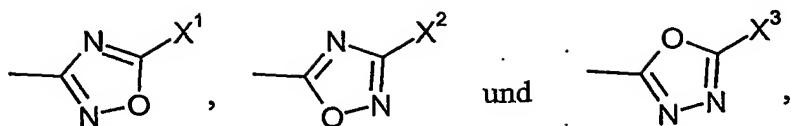
20 4. Substituierte Pyrazoline der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

R¹ für Chlor, Brom oder Cyano steht,

R² für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio steht,

R³ für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei als Substituenten beispielhaft genannt seien: Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Methyl, Methoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio oder Trifluormethylsulfonyl;

für eine Oxadiazolyl-Gruppe aus der Reihe:



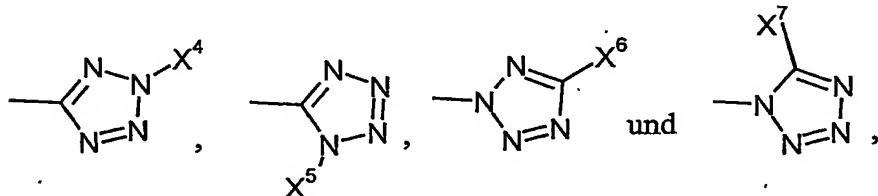
wobei

X¹, X² und X³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio sowie für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₂-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom substituiertes Phenyl oder Benzyl stehen;

5

10

für eine Tetrazolyl-Gruppe aus der Reihe:



wobei

X⁴, X⁵, X⁶ und X⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom; C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₂-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom substituiertes Phenyl oder Benzyl; sowie für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentyl oder Cyclohexyl, stehen,

15

20

25

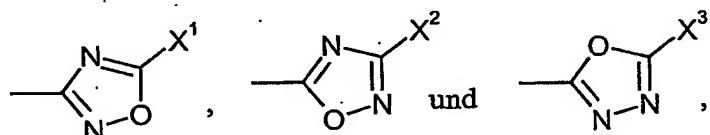
steht,

R⁴ für Wasserstoff, Cyanomethyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl steht.

5. Substituierte Pyrazoline der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

R¹ für Chlor oder Cyano steht,5 R² für Fluor, Chlor, Brom, Iod oder Trifluormethylthio steht,R³ für gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio substituiertes Phenyl;

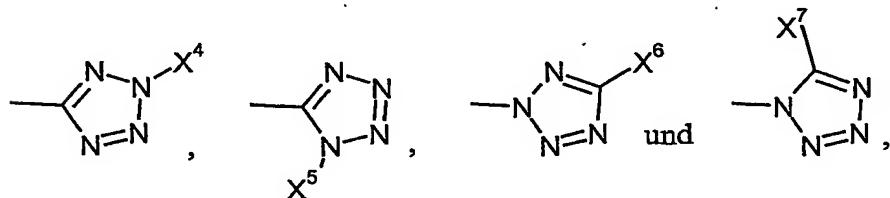
10 für eine Oxadiazolyl-Gruppe aus der Reihe:



wobei

X¹, X² und X³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio sowie für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl stehen;

für eine Tetrazolyl-Gruppe aus der Reihe:



20

wobei

X⁴, X⁵, X⁶ und X⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl; Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, 1,1-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl; für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy,

25

Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl; sowie für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl substituiertes Cyclohexyl stehen,

, steht,

5

R^4 für Wasserstoff oder Cyanomethyl steht.

6. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher R^1 für Cyano steht.

10

7. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher R² für Halogen, bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Iod, besonders bevorzugt für Fluor oder Chlor, ganz besonders bevorzugt für Chlor steht.

16

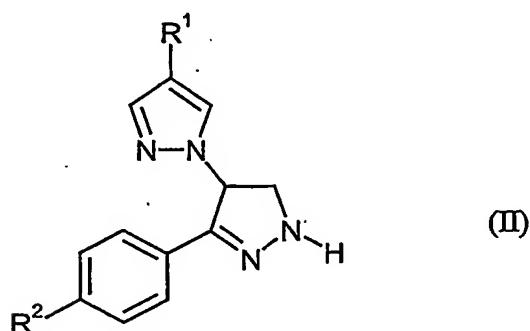
8. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher R¹ für Cyano und R² für Chlor stehen.

9. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher R⁴ für Wasserstoff oder Cyanomethyl steht.

20

10. Verfahren zum Herstellen von substituierten Pyrazolinen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

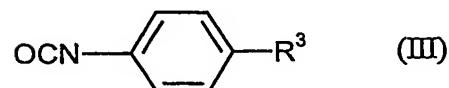
25



in welcher

R¹ und R² die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

5 mit Isocyanaten der Formel (III)



in welcher

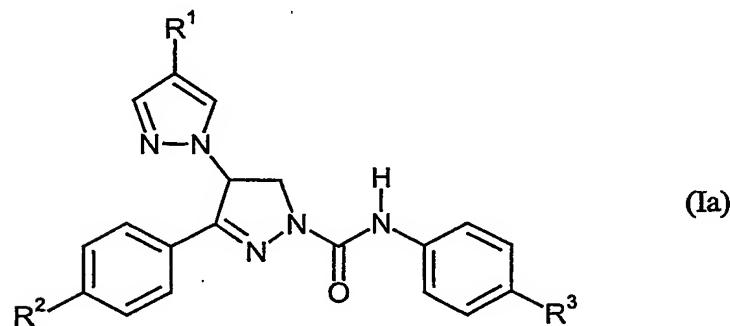
10 R³ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt;

und

15

b) gegebenenfalls die so erhaltenen erfindungsgemäßen Pyrazolin-Derivate der Formel (Ia)



20

in welcher

R¹, R² und R³ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogeniden der Formel (IV)



in welcher

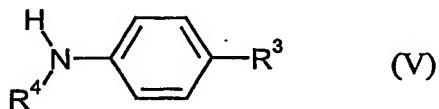
5 R^4 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat und

Hal^1 für Halogen steht,

10 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt;

oder

c) Aniline der Formel (V)

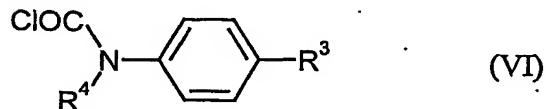


15

in welcher

R^3 und R^4 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

20 zunächst mit Phosgen, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt und die so erhaltenen Carbamidsäurechloride der Formel (VI)

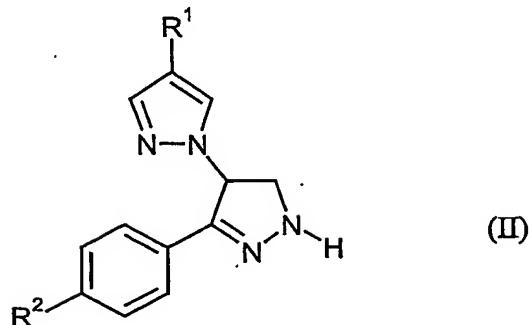


25

in welcher

R^3 und R^4 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

direkt oder nach Zwischenisolierung mit Pyrazolinen der Formel (II)



in welcher

5

R^1 und R^2 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt.

10

11. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.
- 15 12. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen.
13. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken lässt.
- 20 14. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/00058

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07D231/38 C07D413/14 C07D403/14 A01N43/56 A01N43/713
 A01N43/824

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | EP 0 438 690 A (BAYER AG) 31 July 1991 (1991-07-31) cited in the application claim 1 ----- | 1-14 |
| X | EP 0 679 644 A (BAYER AG) 2 November 1995 (1995-11-02) cited in the application claim 1 ----- | 1-14 |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

15 April 2003

Date of mailing of the International search report

06/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Jong, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/00058

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|--|------------------|
| EP 0438690 | A 31-07-1991 | DE 4032089 A1 | | 25-07-1991 |
| | | BR 9100297 A | | 22-10-1991 |
| | | DE 59006366 D1 | | 11-08-1994 |
| | | EG 19375 A | | 31-01-1995 |
| | | EP 0438690 A2 | | 31-07-1991 |
| | | JP 3051465 B2 | | 12-06-2000 |
| | | JP 4210969 A | | 03-08-1992 |
| | | KR 191379 B1 | | 15-06-1999 |
| | | TR 26336 A | | 15-03-1995 |
| | | US 5070098 A | | 03-12-1991 |
| | | US 5086183 A | | 04-02-1992 |
| | | US 5162542 A | | 10-11-1992 |
| | | US 5247094 A | | 21-09-1993 |
| EP 0679644 | A 02-11-1995 | DE 4414974 A1 | | 02-11-1995 |
| | | AU 1642595 A | | 09-11-1995 |
| | | BR 9501813 A | | 23-04-1996 |
| | | CN 1113238 A | | 13-12-1995 |
| | | EP 0679644 A1 | | 02-11-1995 |
| | | JP 7304749 A | | 21-11-1995 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00058

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C07D231/38 C07D413/14 C07D403/14 A01N43/56 A01N43/713
 A01N43/824

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C07D A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Beitr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|---------------------|
| X | EP 0 438 690 A (BAYER AG) 31. Juli 1991 (1991-07-31) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 | 1-14 |
| X | EP 0 679 644 A (BAYER AG) 2. November 1995 (1995-11-02) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 | 1-14 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

15. April 2003

06/05/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De Jong, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00058

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|----|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0438690 | A | 31-07-1991 | DE | 4032089 A1 | 25-07-1991 |
| | | | BR | 9100297 A | 22-10-1991 |
| | | | DE | 59006366 D1 | 11-08-1994 |
| | | | EG | 19375 A | 31-01-1995 |
| | | | EP | 0438690 A2 | 31-07-1991 |
| | | | JP | 3051465 B2 | 12-06-2000 |
| | | | JP | 4210969 A | 03-08-1992 |
| | | | KR | 191379 B1 | 15-06-1999 |
| | | | TR | 26336 A | 15-03-1995 |
| | | | US | 5070098 A | 03-12-1991 |
| | | | US | 5086183 A | 04-02-1992 |
| | | | US | 5162542 A | 10-11-1992 |
| | | | US | 5247094 A | 21-09-1993 |
| EP 0679644 | A | 02-11-1995 | DE | 4414974 A1 | 02-11-1995 |
| | | | AU | 1642595 A | 09-11-1995 |
| | | | BR | 9501813 A | 23-04-1996 |
| | | | CN | 1113238 A | 13-12-1995 |
| | | | EP | 0679644 A1 | 02-11-1995 |
| | | | JP | 7304749 A | 21-11-1995 |